Beiträge

zur

Chemie des Isatins

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt einer hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel.

von

Erich Herzog

aus Münster (Kant. Luzern)

FRANKFURT A. M.
Buchdruckerei Kalinowski & Debus
1923

Beiträge

zur

Chemie des Isatins

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt einer hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Erich Herzog

aus Münster (Kant. Luzern)

FRANKFURT A. M.
Buchdruckerei Kalinowski & Debus
1923

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *F. Fichter.*

Basel, den 16. Mai 1923

Prof. Dr. *A. Buxtorf*
z. Zt. Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Beiträge zur Chemie des Isatins.

Theoretischer Teil.

Die Chemie des Isatins ist in Anbetracht des engen Zusammenhanges, in dem dieser Körper zu dem technisch wichtigsten aller bekannten organischen Farbstoffe, dem Indigo, steht, auf das eingehendste studiert worden.

Das Isatin wurde im Jahre 1841 von Erdmann (Journ. f. pr. Chem. 24 p. 11) bei der Oxydation des Naturindigo mit Salpetersäure oder Chromsäure erhalten und ist auch in geringer Menge bereits fertig gebildet in indigrubinreichen Indigosorten enthalten (Perkin Proc. Chem. Soc. 23 p. 30).

Da das Isatin das erste wohl definierte Abbauprodukt des Indigo war, wurde es zum Bindeglied für die Konstitutionsbestimmung des Indigo, und auch die erste vollständige Synthese des Indigo führte über das Isatin. Die noch jetzt gültige Konstitutionsformel des Isatins wurde 1869 von Kékulé (Ber. II 748) vermutungsweise aufgestellt, aber erst 1878 von Baeyer und Suida (Ber. XI p. 584) bewiesen.

Der Wiederaufbau des Indigo aus Isatin gelang Baeyer und Emmerling 1869 (Ber. II p. 680), die Synthese des Isatins selbst 1879 Claisen und Schadwell (Ber. XII p. 350). Hiermit war die erste Totalsynthese des Indigo vollendet.

Auch bei der technischen Darstellung des Indigo hat ein Isatinderivat, das α-Isatinanilid (Sandmeyer, Geigy), eine Rolle gespielt (D. R. P. 119280).

Anilinverbindungen des Isatins sind drei bekannt:

1. das β-Isatinanilid, welches durch Vereinigung von Isatin und Anilin unter Wasseraustritt im Jahre 1855 von Engelhardt erhalten wurde (Jahresber. 1855 p. 541),

2. das α-Isatinanilid nach Sandmeyer D. R. P. 113981 (Friedl. VI p. 579) und D. R. P. 113980 (Friedl. VI p. 587),

3. das Isatindianil, welches neben α-Isatinanilid von G. Heller (Ber. LI p. 1274) durch Einwirkung von Anilin auf α-Sauerstoffäther des Isatins gewonnen wurde.

Sämtliche Isatinanilide sind gelb bis braun gefärbte Substanzen und werden durch Säuren leicht in ihre Komponenten, Isatin und Anilin, gespalten.

Es bestand die Absicht, aus dem technisch leicht zugänglichen α-Isatinanilid durch Erwärmen mit einer wässerigen Lösung von Anilinsalz in der Art der bekannten Benzidinumlagerung eine zur Herstellung von Azofarbstoffen geeignete Base herzustellen. Diese Reaktion war zu erwarten, da das den Isatinaniliden ziemlich analog konstituierte Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Anilin eine derartige Umlagerung beim Erwärmen mit Anilinsalz erleidet.

Tatsächlich wurde auch eine Base erhalten, welche aber nicht wie erwartet die gleiche Bruttozusammensetzung hatte wie das Ausgangsmaterial, sondern dessen Analyse auf die Bruttoformel $C_{20}H_{17}N_3O$, also auf einen mit dem Isatindianilid isomeren Körper deutete. Auch der Nitritverbrauch beim Diazotieren erwies, daß der Körper auf 3 N zwei diazotierbare Amidogruppen enthielt. Es war also außer der erwarteten Umlagerung ein zweites Molekül Anilin unter Wasseraustritt gebunden worden. Die Analogie mit dem bereits oben erwähnten Formaldehydkondensationsprodukt des Anilins ist eine vollkommene, denn auch dieses nimmt, wenn es mit überschüssigem Anilinsalz gekocht wird, nach erfolgter Umlagerung ein zweites Molekül Anilin auf und bildet Diamidodiphenylmethan.

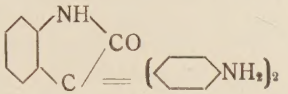
Im Falle des Isatins besteht nun aber die Möglichkeit, daß die beiden Amidophenylgruppen am α-, am β- oder an beiden C-Atomen des Isatinringes gebunden sein können.

Noch merkwürdiger aber war es, daß auch das β-Isatinanilid und das Isatindianilid beim Kochen mit Anilinsalz denselben Körper ergaben wie das α-Isatinanilid und daß auch aus dem freien Isatin unter den gleichen Bedingungen ein mit dem aus den Isatinaniliden erhaltenen identischer Körper entstand.

Beim Kochen mit Eisessig wurden die beiden diazotierbaren Amidogruppen des Kondensationsproduktes acetyliert. Mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin reagierte der Körper im Gegensatz zu Isatin nicht und gab auch im Gegensatz zu diesem kein lösliches Bisulfitanlagerungsprodukt. Diese drei negativen Befunde ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß in dem Kondensationsprodukt die βCO-Gruppe des Isatins nicht unverändert mehr vorhanden war.

Der Konstitutionsbeweis wurde dadurch geliefert, daß das Produkt diazotiert und verkocht in das von A. Baeyer und M. Lazarus (Ber. XVIII p. 2641) beschriebene und von C. Liebermann und Danaila (Ber. XL p. 3588) aufgeklärte Phenolisatin überführt wurde.

Dem Anilinkondensationsprodukt ist also die Formel zuzuschreiben.



Damit steht das Produkt in einer Reihe mit den durch die Arbeiten von Baeyer (Ber. XII p. 1310), Baeyer und Lazarus (siehe oben) und von Liebermann und Danaila (siehe oben) und von Danaila allein (Compte rendus CIL p. 793) hergestellten Isatinkondensationsprodukten. Allen diesen Arbeiten ist gemeinsam, daß die Kondensation in Gegenwart drastisch wirkender Kondensationsmittel unter ähnlichen Bedingungen vorgenommen wurde wie die Herstellung von Leucomalachitgrün aus Benzaldehyd und Dimethylanilin, und merkwürdigerweise fehlt in der langen Reihe der auf diese Weise mit Isatin kondensierten Produkte (Kohlenwasserstoffe, Phenole und tertiäre Amine) gerade das Anilinkondensationsprodukt, vermutlich weil dieses bei den damals gewählten Bedingungen zersetzt wird und nur eine schwer aufzuarbeitende Masse entsteht. Das bei der vorliegenden Arbeit erhaltene bis (p. Amidophenyl) Oxindol füllt somit eine Lücke aus.

Es läßt sich, ebenso wie die vorerwähnten Isatinkondensationsprodukte, als ein Abkömmling des Diphenylmethan ansprechen.

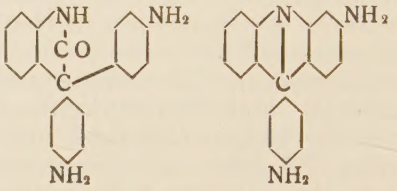
Tatsächlich zeigen auch die aus der Base hergestellten Azofarbstoffe eine auffallende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Produkten aus Diamidodiphenylmethan.

Nun lassen sich aber sowohl das Dimethylanilinkondensationsprodukt von Liebermann und Danaila, als auch das Phenolisatin von Baeyer und Lazarus mit der größten Leichtigkeit durch Oxydation in saurer bezw. alkalischer Lösung in Triphenylmethanfarbstoffe überführen und zwar ergibt das Dimethylanilinkondensationsprodukt ein Blaugrün und das Phenolisatin ein Purpurrot. In beiden Fällen tritt Abspaltung von Kohlensäure und Einführung einer OH-Gruppe in p zum Zentralkohlenstoffatom ein.

Es wurde vergeblich versucht, mit dem Anilinkondensationsprodukt durch Oxydation in wässriger Suspension, saurer Lösung oder Eisessiglösung eine derartige Farbreaktion hervorzubringen, aber nur gelegentlich eine schwache, schnell verschwindende Violettfärbung erhalten, und meist wurde die Lösung sogleich mißfarbig. Dieses Verhalten ist verständlich, wenn man bedenkt, daß der zu erwartende Triphenylmethanfarbstoff drei freie Amidogruppen enthalten sollte, also sehr oxydationsempfindlich sein muß.

Tatsächlich zeigt auch ein aus o Amidobenzaldehyd und Anilin in bekannter Weise hergestelltes di p mono o Amidotriphenylmethan bei der Oxydation dasselbe Verhalten, d. h. es gibt keinen Farbstoff, sondern wird zerstört.

Der Versuch, die Oxydation statt in Lösung in der Schmelze vorzunehmen und zwar mit Arsensäure, analog der Fuchsindarstellung, führte statt zu dem erwarteten Violett zu einem gelben Farbstoff, welcher sich durch seine starke Fluorescenz, durch sein färberisches Verhalten und durch seine Zusammensetzung als Phosphin erwies.



Es hat also bei der Oxydation Aufspaltung des Isatinringes und Kohlensäureabspaltung und außerdem Ringschluß zwischen dem Stickstoffatom des Isatinringes und einem der Anilinreste stattgefunden, dagegen ist in diesem Falle keine Oxygruppe eingeführt worden. Diese Reaktion ergibt einen unerwarteten Uebergang vom Isatin, also den Farbstoffen der Indigoreihe, zu den Acridinfarbstoffen. Da andererseits das Isatin bereits durch die Arbeiten von Baeyer und Lazarus, Liebermann und Danaila mit der Triphenylmethanreihe zusammenhängt, ergibt sich hier eine interessante Verknüpfung dreier wichtiger Farbstoffklassen. Die Kondensation mit Anilinsalz und der Uebergang in die Akridinreihe findet eine vollkommene Parallele in dem bekannten Verhalten des o-Amidobenzaldehydes (Fischer und Körner Ber. XVII p. 203).

Das Isatin verhält sich also bei diesen Reaktionen wie ein aromatischer Aldehyd, was im besten Einklange mit der Kékulé'schen Auffassung der Konstitution des Isatins als inneres Anhydrid der o Amidophenylglyoxylsäure steht.

An Stelle des Isatins kann man auch Kernsubstitutionsprodukte des Isatins verwenden, wie 7 Methylisatin oder 5.7 Dibromisatin. Letzteres ergab allerdings kein gut kristallisierendes Kondensationsprodukt und wurde daher nicht weiter bearbeitet. Die erhaltenen Produkte entsprachen durchaus dem Anilinkondensationsprodukt und wurden zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet.

Auch das N Methylpseudoisatin von Fischer und Heß (Ber. XVII p. 564) kondensiert sich ebenfalls leicht mit Anilinsalz. Es entsteht ein am Stickstoff methyliertes bis (p Amidophenol) Oxindol.

Im Gegensatz zu den Isatinkondensationsprodukten, bei welchen ebenso wie beim Isatin selbst eine Entscheidung zwischen der Lactam- und Lactimformel nicht möglich ist, ist die Konstitution dieses Körpers eindeutig bestimmt, da die Bildung des Lactims ohne Austritt der Methylgruppe nicht möglich ist. Da sich das aus N Methylpseudoisatin erhaltene Anilinkondensationsprodukt dem Isatinkondensationsprodukt analog verhält, dürfte wohl auch letzterem vorzugsweise die Pseudoform zuzuschreiben sein. Dies steht auch im Einklange mit der Unlöslichkeit des Körpers in Alkalien.

Erhitzt man das Isatin- oder das N Methylpseudoisatinkondensationsprodukt im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssigem Aetznatron, so geht es in Lösung. Beim Ansäuern fällt ein weißer, zunächst noch alkalilöslicher Niederschlag aus, aber bereits nach weniger als einer Stunde ist dieser wieder alkaliunlöslich geworden und erweist sich dann als unverändertes Ausgangsprodukt. Dieser Vorgang ist im Falle des N Methylproduktes eindeutig eine Lösung der Lactambindung.

Von Interesse war es, das N Methylprodukt der Phosphinschmelze zu unterwerfen, da in diesem Falle eine Farbstoffbildung nur unter Austritt der Methylgruppe möglich ist. Tatsächlich wurde, wenn auch etwas schwieriger und mit schlechterer Ausbeute als bei dem Isatinkondensationsprodukt, gewöhnliches Phosphin erhalten.

Ersetzt man bei der Kondensation das Anilinsalz durch salzsaures o-Toluidin, so geht die Reaktion ebenso leicht vor sich, und man erhält einen Körper, welcher sich dem Anilinkondensationsprodukt analog verhält und entsprechend zu formulieren ist.

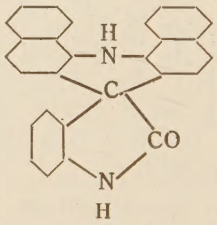
Verwendet man m-Toluidin, so geht die Reaktion nur sehr schwer und unvollkommen vor sich, und der erhaltene Körper ist uneinheitlich und läßt sich nicht kristallisieren. Da dieses Versagen des m-Toluidins nicht nur in diesem Falle, sondern auch bei analogen Aldehydkondensationen eintritt, muß hier eine Behinderung vorliegen, welche aus unseren Formeln nicht zu ersehen ist.

Paratoluidin versagt ganz, wie zu erwarten war, da ja die Kondensation in p zur Amidogruppe erfolgen soll und die hier befindliche Methylgruppe nicht so leicht zu verdrängen ist.

Bei gleichzeitiger Verwendung von p- und o-Toluidin reagiert nur das o-Toluidin und wird bei geeigneten Mengenverhältnissen restlos verbraucht, denn man erhält beim Alkalischmachen und Abtreiben des Toluidinüberschusses reines p Toluidin.

Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, einerseits bei der Verwendung von schwer zugänglichen Aminen oder solchen, deren spätere Entfernung durch Wasserdampfdestillation nicht angängig ist, den notwendigen Ueberschuß an Amin in Gestalt von p-Toluidin zu verwenden und andererseits o- und p-Toluidin zu trennen, wie dies in ganz ähnlicher Weise mit Formaldehyd bei der Darstellung des Neufuchsins technisch im größten Maßstabe geschieht.

Ganz anders verläuft die Kondensation, wenn man statt der Amine der Benzolreihe α-Naphtylamin (als salzsaures Salz) auf Isatin einwirken läßt. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle keine Base, sondern ein neutraler und sehr wenig reaktionsfähiger Körper, welcher sich in seiner Zusammensetzung von dem erwarteten bis Amidonaphtyloxindol durch den Mindergehalt von einem Ammoniak unterscheidet. Dieses abgespaltene Ammoniak wurde direkt nachgewiesen. Als wahrscheinlichste Formulierung ergab sich für diesen Körper



Also ein Hydroacridinderivat. Ein analog konstituiertes Kondensationsprodukt des Formaldehyd mit α-Naphtylamin ist bekannt.

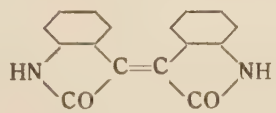
Da dieser Körper ein Kohlenstoffatom enthält, welches zwei verschiedenen Ringen angehört, also in die Klasse der Spirane gehört, und da der eine dieser Ringe durchaus unsymmetrisch ist, sollte es in zwei optisch aktiven Isomeren vorkommen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Körpers sind jedoch derartige, daß an eine Trennung nicht zu denken ist. Er ist ein neutraler Körper und kann also keine Verbindung mit optisch aktiven Säuren oder Basen eingehen und außerdem ist er derartig unlöslich, daß bereits das Umkristallisieren zur Gewinnung von Analysenmaterial große Schwierigkeiten machte.

Auch alle Versuche, den Hydroacridinring zu oxydieren, was ja nur unter Sprengung des zweiten Ringes möglich wäre, mißlangen; auch die Arsensäureschmelze, welche bei dem Anilinkondensationsprodukt ein so überraschendes Resultat gegeben hatte, versagte.

Die Kondensation des Isatins mit salzsaurem β-Naphtylamin gelang nicht. Das Isatin ging zwar in Lösung, wurde aber unverändert wiedergewonnen. Möglicherweise hat das Versagen des β-Naphtylamin die gleiche Ursache wie die nur spurenweise eintretende Kondensation beim m-Toluidin. Hier wie dort ist die m-Stellung zur Amidogruppe besetzt.

Die Reduktion des Isatins ist von vielen Forschern studiert worden, in der Hoffnung, von diesem Oxydationsprodukt des Indigo wieder zum Indigo zu gelangen, was Sandmeyer durch die Schwefelnatriumreduktion des Isatinanilids auch tatsächlich gelang. Von den Reduktionsprodukten des Isatins selbst ist nur die Reihe: Dioxindol, Oxindol, Indoxyl restlos aufgeklärt und führt zu chemisch wohl definierten Individuen. Nicht das gleiche kann man von zahlreichen unter Phantasienamen beschriebenen angeblichen Reduktionsprodukten wie Isatochlorin, Isatopurpurin, Isaton, Isatid, Thio und Dithioisatid, Isatan, Hydrindin usw. behaupten.

Es erwies sich nun, daß man zu einem wohl definierten einheitlichen Reduktionsprodukt gelangt, wenn man Isatin in aetzalkalischer Lösung mit Schwefelammon oder bei Gegenwart von Ammoniak mit Schwefelnatrium reduziert. Die ursprünglich dunkelrote Lösung entfärbt sich und wird schmutzig gelb. Dieses unmittelbare Reduktionsprodukt läßt sich jedoch nicht fassen. Unter dem Einfluß der Luft scheidet sich ein roter Körper daraus ab, welcher sich als identisch erwies mit dem aus Isatin und Oxindol erhaltenen Iso-Indigo (Centralblatt 1909 I 1576).



Ein zur Kontrolle nach den Literaturangaben hergestelltes Produkt zeigte die gleichen Eigenschaften.

Das Produkt läßt sich leicht sulfurieren und bildet eine Monosulfosäure, welche im Gegensatz zu der schwer löslichen und daher nicht färbenden Indigomonosulfosäure genügend löslich ist, um nach Art der sauren Farbstoffe ausgefärbt zu werden. Sie färbt auf Wolle ein wenig schönes Gelbrot und ist in der Wasch-, Walk- und Lichtechtheit erheblich schlechter als Indigocarmin, also praktisch unbrauchbar.

Das nicht sulfurierte Produkt ist kein Küpenfarbstoff, denn es wird durch Reduktion in alkalischer Lösung zwar mit gelber Farbe gelöst, der Farbstoff bildet sich aber nicht zurück. Auch Versuche, das Produkt auf der Faser herzustellen, mißlangen.

Wahrscheinlich beruht die Zerstörung des Produktes in der Küpe auf einer Spaltung. Es wurde daher versucht, an Stelle des Isatins das N Methylpseudoisatin von Fischer und Heß (Ber. XVII p. 564) zu verwenden, da dieses erfahrungsgemäß schwerer durch Alkali aufgespalten wird als das unsubstituierte Isatin. Auch die Reduktion und Kondensation dieses Körpers verlief glatt. Der Körper, ein an den Stickstoffatomen methylierter Isoindigo, ist in seinem Verhalten dem Isoindigo sehr ähnlich und ebenfalls als Küpenfarbstoff unbrauchbar. Da nach diesem Befunde keine Aussicht bestand, in der Gruppe des Isoindigo zu technisch verwendbaren Produkten zu gelangen, wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

Experimenteller Teil.

Bis (p-amidophenyl) Indoxyl aus Isatin und Anilinsalz.

30 g Isatin,
100 g salzsaures Anilin,
360 ccm Wasser

wurden am Rückflußkühler gekocht, bis das Isatin gelöst war und die anfangs tieforange Lösung in ein blasses schmutziges Gelb umschlug, was etwa einstündiges Kochen erfordert. Man kann mit demselben Erfolg 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzen.

Die Lösung wurde abgekühlt, filtriert und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Das überschüssige Anilin wurde hierauf mit Wasserdampf abgetrieben, worauf das Kondensationsprodukt als grauweißes, sandiges Pulver zurückblieb.

Das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, in welchem es kaum löslich ist. Nach dieser Behandlung ist das Produkt hellgrau.

Da das Produkt in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Pyridin und Nitrobenzol, kaum löslich war, wurde es aus siedendem Pyridin umkristallisiert.

Es bildet farblose Kristalle, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in verdünnten Säuren.

Schmelzpunkt: 264° C. C 76,19 ber., 76,23 gef.; H 5,39 ber., 5,41 gef.; N 13,33 ber., 13,26 gef.; O 5,08 ber., 5,90 gef. $C_{20}H_{17}N_3O$.

Formel siehe Seite 5

Ersetzt man das Isatin durch α- oder β-Isatinanilid oder auch durch Isatindianilid, so erhält man mit dem aus Isatin selbst erhaltenen Kondensationsprodukt identische Produkte.

Verwendet man an Stelle des salzsauren Anilin salzsaures o Toluidin, so ist das Kondensationsprodukt in siedendem Toluol löslich und zeigt aus diesem umkristallisiert den Schmelzpunkt 232° C. N. 12,24 ber., 12,44 gef. $C_{22}H_{21}N_3O$. Eigenschaften wie bei dem Vorigen.

Salzsaures m-Toluidin an Stelle des Anilinsalz reagiert sehr schwer und ergibt mit sehr schlechter Ausbeute ein offenbar unreines Produkt. Die Menge reichte zu einer weiteren Untersuchung nicht aus. Salzsaures p-Toluidin reagiert nicht. Durch Wasserdampfdestillation wurde das p-Toluidin wiedergewonnen durch Ansäuern und Kochen des Rückstandes des Isatin.

Ein Gemenge von o- und p-Toluidin reagiert wie o-Toluidin. Das bei der Wasserdampfdestillation übergehende überschüssige Toluidin erstarrt nach kurzer Zeit, ist also reines p-Toluidin, und das Kondensationsprodukt erwies sich als identisch mit dem o-Toluidinkondensationsprodukt.

Einwirkung von salzsaurem Dimethylanilin auf Isatin.

15 g Isatin,
49 g salzsaures Dimethylanilin,
500 cc Wasser

wurden eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das überschüssige Dimethylanilin wurde nach dem Alkalischmachen mit Wasserdampf abgetrieben. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde auf einem Filter gesammelt und zunächst durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Soda vorgereinigt und sodann aus Alkohol umkristallisiert. Es färbt sich auch nach wiederholtem Umkristallisieren an der Luft immer wieder grünlichgelb. Ist identisch mit dem von Baeyer und Lazarus (Ber. XVIII p. 2624) unter Verwendung von drastisch wirkenden Kondensationsmitteln erhaltenen Produkt.

Schmelzpunkt: 235° C. Stickstoff 11,40 ber., 11, 32 gef. $C_{24}H_{25}N_3O$.

In Eisessiglösung mit Mangansuperoxyd oxydiert gibt das Produkt die von Baeyer und Lazarus (ebenda) beschriebene Blaugrünfärbung.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf 7 Methylisatin.

30 g salzsaures 7 Methylisatin,
100 g Anilinsalz,
500 cc Wasser

wurden 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und wie bei dem Isatinkondensationsprodukt beschrieben aufgearbeitet. Im Gegensatz zu diesem ist die Base in siedendem Alkohol löslich und wurde daher aus Alkohol umkristallisiert.

Das Produkt bildet farblose Kristalle. Es ist in Wasser und Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren leicht löslich und in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Schmelzpunkt: 254° C. Stickstoffbestimmung ber. 12,76%, gef. 13,00% $C_{21}H_{19}N_3O$.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf N Methylpseudoisatin.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der versagten deutschen Patentanmeldung F 25105 Kl. 12 p durch Kochen von isatinsaurem Natron mit Toluolsulfosäuremethylester bereitet. Der primär gebildete Isatinsäuremethylester lagert sich dabei in N Methylpseudoisatin um. Das Produkt ist identisch mit dem von E. Fischer und Heß (Ber. XVII p. 564) beschriebenen. Schmelzpunkt 134° C. Stickstoff: 8,70 ber., 8,81 gef. $C_{21}H_{19}N_3O$.

30 g salzsaures N Methylpseudoisatin
100 g Anilinsalz
500 cc Wasser

wurden am Rückflußkühler gekocht, bis die anfangs dunkelorange Farbe in ein bräunliches Gelb umgeschlagen ist. Sodann wurde alkalisch gemacht und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Die zurückgebliebene Base wurde auf einem Filter gesammelt und aus Alkohol umkristallisiert. Dieselbe bildet farblose Kristalle. Schmelzpunkt: 266° C. Stickstoff: ber. 12,76%, gef. 12,82% $C_{21}H_{19}N_3O$.

Einwirkung von salzsaurem *a*-Naphtylamin auf Isatin.

15 g Isatin,
72 g salzsaures α-Naphtylamin,
1000 cc Wasser

werden 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Isatin geht zunächst in Lösung, dann scheidet sich ein rotgelber kristallinischer Körper ab. Dieser wird abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und dann aus Amylalkohol kristallisiert.

Das Filtrat entwickelt, wenn man es alkalisch macht, Ammoniak, welcher durch die Bräunung von Kurkumapapier nachgewiesen wurde.

Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in Wasser und Alkalien und im Gegensatz zu den mit Aminen der Benzolreihe erhaltenen Produkten auch unlöslich in Säuren und verbraucht beim Titrieren kein Nitrit. Schmelzpunkt weit über 300° C. unter Zersetzung. Stickstoff ber. 7,00, gef. 7,3. Es hat also außer der Kondensation noch eine Ammoniakabspaltung stattgefunden. Bruttoformel: $C_{28}H_{18}N_2O$.

Formel siehe Seite 8

Salzsaures β-Naphtylamin wirkt unter den gleichen Bedingungen nicht auf Isatin. Es geht zwar das Isatin in Lösung, ist jedoch unverändert und kann der Masse durch Aether entzogen werden.

Schmelzpunkt des wiedergewonnenen Isatins 202° C., kontrolliert durch die bekannte Thiophenreaktion. Durch Alkalischmachen wird auch das β-Naphtylamin wiedergewonnen.

Umwandlung des Anilinkondensationsproduktes in das Phenolisatin von Baeyer und Lazarus.

8 gr Anilinkondensationsprodukt (Base),
75 cc Salzsäure, doppelt normal,
100 cc Wasser, gelöst und unter Eiskühlung mit
25 cc Natriumnitrit, doppelt normal, tetrazotiert.

Es empfiehlt sich nicht, die Zersetzung der Tetrazoverbindung durch Erwärmen zu beschleunigen, da hierbei Schmieren entstehen. Dagegen scheidet sich das Zersetzungsprodukt kristallinisch und fast rein weiß aus, wenn man die Tetrazolösung einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt.

Das Produkt wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Holzgeist umkristallisiert. Es bildet farblose Kristalle. Schmelzpunkt: 263° C. (Literaturangabe 261° C.) Stickstoff ber. 4,41%, gef. 4,54% $C_{20}H_{15}NO_3$.

In alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydiert, gibt das Produkt die von Baeyer und Lazarus beschriebene Purpurfärbung (vergl. Baeyer und Lazarus Berichte XVIII p. 2641).

Das o-Toluidinkondensationsprodukt verhält sich ebenso. Das aus Holzgeist kristallisierte Produkt hat den Schmelzpunkt 163. Stickstoffgehalt ber. 4,05%, gef. 4,22% $C_{22}H_{19}NO_3$.

In alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydiert, ergibt dieser Körper eine Violettfärbung, also eine wesentlich blauere Farbreaktion als das Phenolisatin.

Da der Schmelzpunkt 163° C. im Vergleich zu demjenigen des Phenolisatins (263° C.) auffällig niedrig ist, wurde zur Kontrolle dieser in der Arbeit von Baeyer und Lazarus nicht erwähnte Körper aus Isatin und o-Kresol nach den für Phe-

nolisatin in der Literatur angegebenen Vorschrift hergestellt. Das verwendete o-Kresol war allerdings nicht ganz rein. Der erhaltene Körper hatte den Schmelzpunkt 161—163 und gab eine mit dem vorstehenden übereinstimmende Farbreaktion mit Ferricyankalium.

Azofarbstoffe aus Bis (p-Amidophenyl) oxidol.

Die Base wurde wie vorstehend angegeben diazotiert und dann gekuppelt mit:

Methylphenylpyrazolonsulfosäure. Ergibt ein schwer egalisierendes Gelb vom Charakter des Walkgelb. In der Wasch- und Walkechtheit ebenso gut wie Walkgelb, in der Lichtechtheit mindestens ebenso gut.

2-Naphtol 6.8 Disulfosäure G. Ergibt ein schwer egalisierendes Rot vom Charakter des Walkscharlach, welches dem Handelsfarbstoff in seinen Eigenschaften gleich kommt, jedoch keinen Vorteil vor diesem bietet.

1-Amido 8 Naphtol 4 Sulfosäure. Ergibt ein Violett, welches in seinen Echtheitseigenschaften dem vorstehenden sehr nahe steht.

Alle drei Produkte kommen in der Schönheit des Farbtons und in der Echtheit den nächstliegenden Handelsfarbstoffen gleich, bieten aber vor diesen keinen Vorteil. Bemerkenswert ist die Aehnlichkeit mit den entsprechenden Farbstoffen aus Diamidodiphenylmethan.

1 Naphtol 4 Sulfosäure NW ergibt ebenfalls ein schwer egalisierendes Rot, welches jedoch weniger schön ist als dasjenige aus G-Säure.

Salicylsäure ergibt ein beizenziehendes Gelb von der Art des Beizengelb, welches jedoch nur geringes Interesse bietet.

Aus dem o-Toluidinkondensationsprodukt wurde mit 2 Naphtol 6.8 Disulfosäure G ein etwas blaueres Rot erhalten, als das entsprechende Produkt aus dem Anilinkondensationsprodukt. Die Echtheitseigenschaften sind dieselben.

Acetylierung des Anilinkondensationsproduktes.

5 g der Base wurden mit 25 cc Eisessig eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten kristallisiert die Acetylverbindung aus. Diese wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und sodann mit Wasser ausgewaschen und aus Holzgeist kristallisiert, worin sie schwer löslich ist. Schmelzpunkt: 246° C. Der Stickstoffgehalt stimmt auf eine Diacetylverbindung: berechnet 10,53, gefunden 10,40 $C_{24}H_{21}N_3O_8$. Der Körper ist nicht mehr diazotierbar.

Einwirkung von Alkali auf das Anilinkondensationsprodukt.

Das Produkt ist in Soda und in Natronlauge auch beim Kochen unlöslich, wohl aber geht es in Lösung, wenn es mit überschüssiger Natronlauge einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird. Aus dieser Lösung wird beim Ansäuern ein weißer, zunächst alkalilöslicher Körper abgeschieden, welcher sich jedoch nicht rein darstellen läßt, da er schon in weniger als einer Stunde wieder alkaliunlöslich geworden ist. Das Endprodukt ist mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Das Kondensationsprodukt aus N Methylisatin und Anilin verhält sich ebenso. Es ist also anzunehmen, daß eine vorübergehende Aufspaltung, ähnlich dem Uebergang des Isatins zur Isatinsäure, stattgefunden hat.

Oxydation in Lösung.

Die Einwirkung der gebräuchlichsten Oxydationsmittel auf das Anilinkondensationsprodukt in mineralsaurer oder Eisessiglösung wurde versucht, ohne die erwartete Bildung eines Triphenylmethanfarbstoffes zu erreichen. Im besten Falle wurde eine vorübergehende schwache Violettfärbung beobachtet, meist wurde die Lösung sogleich mißfarbig.

Arsensäureschmelze des Anilinkondensationsproduktes (Phosphin).

30 g Anilinkondensationsprodukt
30 g Arsensäure
60 g Phenanthren (als Verdünnungsmittel)

wurden in einem weithalsigen, mit Asbestpapier umkleideten Kölbchen über freier Flamme ½ Stunde auf 280° C. erhitzt. Es entweicht stürmisch Kohlensäure und die Schmelze färbt sich dunkelgelb. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze gepulvert und mit verdünnter Essigsäure ausgekocht. Sodann wurde von dem Phenanthren und den gebildeten harzigen Nebenprodukten abfiltriert und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Das Reaktionsprodukt fällt als reingelber Niederschlag aus. Es zeigt aus Benzol umkristallisiert den Schmelzpunkt 271 (Literaturangabe 270) und aus Methylalkohol kristallisiert den Schmelzpunkt 274 und erwies sich als identisch mit Phosphinbase. Stickstoffbestimmung: berechnet 14,73, gefunden 14,96.

Formel siehe Seite 6.

Zur Kontrolle wurde ein nach Fischer und Körner (Berichte XVII p. 203) hergestelltes Präparat aus Methylalkohol umkristallisiert. Es zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 274° C.

Zur färberischen Prüfung wurden beide Basen in verdünnter Salpetersäure gelöst, aus welcher das ziemlich schwer lösliche Nitrat leicht kristallisiert. Beide Produkte stimmten in Farbton und Waschechtheit überein und waren wesentlich reiner als das aus Fuchsinrückständen isolierte technische Phosphin. Auch in der für Phosphin charakteristischen Beständigkeit gegen Reduktionsmittel stimmten die Produkte überein, ferner ist die starke Fluorescenz der methylalkoholischen Lösung der Phosphinbase sehr charakteristisch.

Phosphinschmelze des N Methylisatinkondensationsproduktes.

Das Anilinkondensationsprodukt des N Methylisatin wurde wie vorstehend mit Arsensäure und Phenanthren geschmolzen. Die Reaktion setzt schwieriger ein und verläuft träger, so daß das Erhitzen eine volle Stunde fortgesetzt und zum Schluß die Temperatur bis zum Sieden des Phenanthrens gesteigert wurde. Schließlich färbte sich auch hier die Reaktionsmasse dunkelgelb. Aufgearbeitet wurde wie vorstehend. Die Ausbeute war jedoch geringer und die Bildung harziger Nebenprodukte reichlicher. Die erhaltene Farbbase war der vorigen sehr ähnlich, ebenfalls reingelb gefärbt, aber nicht so rein wie die aus dem Isatinkondensationsprodukt erhaltene und erst durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methylalkohol konnte der Schmelzpunkt bis auf 273—4° C. gebracht werden.

Färberisch stimmt das Produkt mit dem vorigen und dem nach Fischer und Körner erhaltenen überein.

Phosphinschmelze des Isatin-dimethylanilin-kondensationsproduktes (Tetramethylchrysanilin).

Das Kondensationsprodukt aus Isatin und Dimethylanilin wurde wie das Anilinkondensationsprodukt mit Arsensäure und Phenanthren verschmolzen. Die Reaktion geht weniger glatt und es entsteht mit schlechter Ausbeute das von Fischer (Journ. f. pr. Chem. 82 p. 288) beschriebene Tetramethylchrysanilin. Schmelzpunkt der Base aus Holzgeist kristallisiert 233° C. (Literaturangabe 230° C. aus Benzol). Es zeigt sich also auch hier, daß die aus Holzgeist kristallisierten Chrysaniline einige Grad höher schmelzen als die aus Benzol kristallisierten.

Als Farbstoff ist das Tetramethylchrysanilin röter als das einfache Chrysanilin, in der Waschechtheit wie dieses, aber wegen seiner viel geringeren Lichtechtheit wertlos. Stickstoffbestimmung der Base berechnet 12,30, gefunden 12,46. $C_{19}H_{15}N_3$.

Schwefelalkalische Reduktion des Isatins.

9 gr Isatin
10 cc Ammoniak 20%
15 cc Schwefelnatriumlösung 30%
50 cc Wasser

wurden 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Die zunächst dunkel purpurrote Lösung wird mißfarbig gelblich und oxydiert sich auf Filterpapier aufgetüpfelt zu einem roten Farbstoff. Durch Einblasen von Luft in die Lösung wird der Farbstoff abgeschieden. Dieser erwies sich als identisch mit dem nach Zentralblatt 1909 I 1576 aus Isatin und Oxindol hergestellten sogenannten Isoindigo. $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Schmelzpunkt des aus Nitrobenzol umkristallisierten Produktes: 304—7° C., Literaturangabe 303—5° C. C ber. 73,28, gef. 73,44; H ber. 33,81, gef. 3,99; N ber. 10,62, gef. 11,0; O ber. 12,29, gef. 12,57.

Formel siehe Seite 9.

Das Produkt bildet ein rotes kristallinisches Pulver. Es ist in Wasser, Alkalien und verdünnten Mineralsäuren unlöslich und als Küpenfarbstoff unbrauchbar, da es durch Reduktion in alkalischer Lösung keine Küpe gibt, sondern eine gelbe Lösung, aus welcher der Farbstoff nicht wieder zurückgebildet wird.

Sulfurierung des Isoindigo.

10 g Isoindigo wurden mit 100 cc konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade auf 60—70° C. erwärmt, bis eine Probe beim Eingießen in Wasser eine klare Lösung ergab. Sodann wurde die Schwefelsäurelösung in Kochsalzlösung gegossen und das abgeschiedene Natronsalz durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Der bestimmte Schwefelgehalt deutet auf eine Monosulfosäure. Schwefel ber. 8,7%, gef. 8,9%.

Im Gegensatz zu der bekanntlich sehr schwer löslichen und daher zum Färben nicht verwendbaren Monosulfosäure des Indigo ist diese Monosulfosäure löslich und läßt sich im sauren Bade auf Wolle färben. Sie ergibt ein stumpfes, gelbstichiges Rot. Die Färbung ist schlecht wasch- und walkecht und sehr schlecht lichtecht, also praktisch nicht verwendbar.

Schwefelalkalische Reduktion des N Methylisatin.

N Methylisatin wurde in derselben Weise behandelt wie Isatin. Der Reaktionsverlauf ist ein ähnlicher und man erhält einen Körper, welcher aus Nitrobenzol umkristallisiert den Schmelzpunkt 247° C. hat. Stickstoff ber. 9,65, gef. 9,21. $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Der Bis N Methyl-Isoindigo ist in seinen Eigenschaften dem Isoindigo ähnlich und bildet sich ebenfalls aus seiner reduzierten Lösung nicht zurück, ist also ebenfalls kein Küpenfarbstoff.

Zusammenstellung der Resultate.

1) Bis-p-amidophenyl-Oxindol
   a) aus Isatin und Anilinsalz
   b) aus *α*-Isatinanilid und Anilinsalz
   c) aus *β*-Isatinanilid und Anilinsalz
   d) aus Isatindianilid und Anilinsalz.
2) Entsprechendes Condensationsprodukt aus Isatin und o-Toluidin.
3) Condensationsprodukt aus Isatin und Dimethylanilin, identisch mit dem von Baeyer und Lazarus (Ber. XVIII p. 2624) beschriebenen Produkt.
4) Entsprechendes Condensationsprodukt aus 7 Methylisatin und Anilinsalz.
5) Entsprechendes Condensationsprodukt aus N.Methyl-pseudo-isatin und Anilinsalz.
6) Condensationsprodukt aus Isatin und *α*-Naphtylamin entspricht nicht den vorigen, sondern ist ein Hydroacridinderivat.
7) Umwandlung des Bis-p-amidophenyl-oxindols in das Phenol-isatin von Baeyer und Lazarus (Ber. XVIII p. 2641)
8) Azofarbstoffe aus diazotiertem Bis-p-amidophenyl-oxindol mit:
   a) 2-Naphtol 6.8.disulfosäure G.
   b) 1 Amido 8 Naphtol 4 sulfosäure
   c) Salicylsäure
   d) 1 Naphtol 4 Sulfosäure NW.
9) Diacetylverbindung des Bis-p-amidophenyl-Oxindols.
10) Phosphin aus Bis-p-Amidophenyl-oxindol.
11) Phosphin aus N Methyl-bis-p-amidophenyl-oxindol.
12) Tetramethylchrysanilin aus dem Condensationsprodukt von Isatin und Dimethylanilin (3).
13) Isoindigo aus Isatin durch Reduktion mit Schwefelalkali.
14) Sulfosäure des Isoindigo.
15) Bis-N Methyl Isoindigo.

Lebenslauf.

Verfasser der vorliegenden Arbeit, Clemenz Victor Erich Herzog, Gemeindebürger zu Münster, Kanton Luzern, wurde am 23. Oktober 1878 zu Mülhausen i. Els. als Sohn des Schriftstellers Felix Vidal Herzog und seiner Ehefrau Franziska Dorothea Juliane geb. Andrée geboren und entstammt einer seit 1493 zu Münster ansässigen schweizer Familie.

Ich besuchte die Vorschule des Gymnasiums und die Gewerbeschule (Oberrealschule) zu Mülhausen i. Els. und habe von 1895—1899 an der städtischen höheren Schule für Chemie daselbst studiert. Ich hörte hier die Vorträge der Herren Dr. E. Noelting, Prof. Dr. H. Rupe, E. Wild, H. Schmidt, Prof. Dr. Beckenkamp, Osann, Walther-Meunier E. C. P. und Dietz und erhielt das Diplom der Mülhausener Chemieschule mit der Gesamtnote „Sehr gut".

Hierauf war ich als Chemiker in einer kleinen französischen Zeugdruckerei, in der Anilinfarbenfabrik von K. Oehler in Offenbach a. Main, bei J. R. Geigy in Basel, im Laboratorium von Cross & Bevan in London und in der Kunstseidenfabrik zu Alost in Belgien tätig und bin jetzt seit über 17 Jahren in der Versuchsfärberei der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning zu Höchst a. Main.

Meine Tätigkeit und Stellung hier war dieselbe wie bei meinen promovierten Kollegen, was sich jedoch änderte, als in der Nachkriegszeit die Anstellungsverhältnisse nicht mehr durch Einzelvertrag, sondern durch Tarifverträge geregelt wurden, und ich trotz meines abgeschlossenen Mülhausener Studiums nicht als Chemiker mit abgeschlossener Hochschulbildung anerkannt wurde.

Obwohl nun der sich hieraus ergebende Unterschied in den Bezügen durch eine entsprechende Leistungszulage großenteils ausgeglichen wurde, beschloß ich, diesem Zustande durch nachträgliche Promotion ein Ende zu bereiten und ließ mich daher, ohne meine Berufstätigkeit zu unterbrechen, im Herbst 1921 bei der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt a. Main immatrikulieren, woselbst ich Vorträge der Herren Prof. Dr. v. Braun, Prof. Dr. F. Mayer, Prof. Dr. Madelung, Prof. Dr. Wachsmuth, Prof. Dr. Gelb und Dr. Landé belegte. Gleichzeitig habe ich mit Genehmigung der Direktion der Farbwerke im Fabriklaboratorium unter Leitung von Herrn Dr. hon. caus. B. Homolka die vorliegende Arbeit ausgeführt. Ich konnte diese nicht, wie ursprünglich beabsichtigt in Frankfurt a. Main einreichen, da mir wegen meines Studiums in Mülhausen trotz der Fürsprache der naturwissenschaftlichen Fakultät von der vorgesetzten Behörde unerwartete Schwierigkeiten rein formaler Natur gemacht wurden.

Aus diesem Grunde wandte ich mich an die Basler Universität, welcher ich zu ganz besonderem Dank verpflichtet bin, da durch die Inanspruchnahme des Auslandsschweizerfonds der Universität, der Schweizerhülfe und privater Beiträge, die sich einer Promotion in der Heimat entgegenstellenden, durch die Markentwertung entstandenen materiellen Hindernisse in der großzügigsten Weise hinweggeräumt wurden.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle allen denjenigen, welche mir in meiner wissenschaftlichen und beruflichen Entwicklung als Lehrer und Vorgesetzte förderlich waren, meinen Dank auszusprechen, insbesondere Herrn Dr. E. Noelting, Herrn Ferd. Vict. Kallab, Offenbach a. Main, Herrn F. C. Cross, London und Herrn Dr. B. Homolka, Höchst a. Main.